

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-058365

(43)Date of publication of application : 01.05.1980

(51)Int.Cl.

C23C 11/08

(21)Application number : 53-132268

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 27.10.1978

(72)Inventor : FUYAMA MORIAKI

URA MITSURU

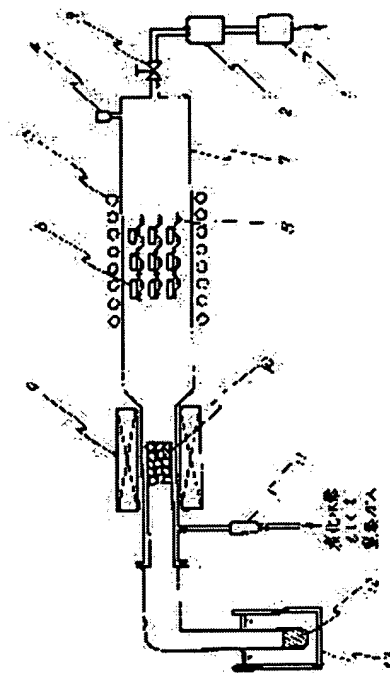
HONDA HARUHIKO

(54) COATING METHOD FOR TITANIUM COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To form Ti compound coating film having a sufficient abrasion resisting property and adhesive strength, by mixing more than one kind of hydrocarbon and N₂ gas with higher Ti iodide and forming Ti compound under a specific condition introducing the above mixed gas on the substrate.

CONSTITUTION: The iodine 12 is heated controlling the temperature of the thermostat 13. A fixed quantity of iodine gas is generated and mixed gas mixed the above iodine gas with reaction gas containing hydrocarbon or N₂ gas, is introduced to the Ti sponge 10 and then, TiI₄ is formed. The above mixed gas is introduced to the substrate 6 made of ultra hard alloy, heated at 800W1200°C and coating film of TiC or TiN or Ti(C,N), is formed on the substrate 6 reacting under less than 0.5 Torr. of reduced pressure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)
 ⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
 昭55-58365

⑯ Int. Cl.³
 C 23 C 11/08

識別記号

庁内整理番号
 6737-4K

⑰ 公開 昭和55年(1980)5月1日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱ タタン化合物の被覆方法

⑲ 特 願 昭53-132268
 ⑳ 出 願 昭53(1978)10月27日
 ㉑ 発 明 者 府山盛明
 日立市幸町3丁目1番1号株式
 会社日立製作所日立研究所内
 ㉒ 発 明 者 浦満
 日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内
 ㉓ 発 明 者 本田晴彦
 東京都千代田区丸の内2丁目1
 番2号日立金属株式会社内
 ㉔ 出 願 人 日立金属株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目1
 番2号
 ㉕ 代 理 人 北原大平

明 細 書

発明の名称 タタン化合物の被覆方法

特許請求の範囲

1. 主として高融点ヘロゲン化合物を生成し、それら
 炭化水素気相ガスの内、少なくとも1種のガスを溶
 入して混合ガスをコーティングする基体上で温度
 800〜1200°Cの範囲でタタン化合物を 0.1μm以下の
 膜厚で生成することを特徴とするタタン化合物
 の被覆方法。

2. 特許請求の範囲第1項において、ヘロゲン化
 物は主としてコバルト化タタンからなることを特徴と
 するタタン化合物の被覆方法。

3. 特許請求の範囲第1項において、タタンとコ
 バルトを800〜850°Cの温度範囲で反応させて主とし
 てコバルト化タタンを生成することを特徴とするタ
 タン化合物の被覆方法。

発明の詳細な説明

超硬合金、高速度鋼などの切削工具、耐摩耗
 品などの耐摩耗性、耐腐蝕性および耐酸化性を要
 求されるものの表面被覆方法に關するものである。

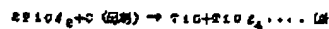
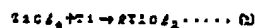
炭化タタンコバルトを主成分とし、主としてコバ
 ルトで結合した超硬合金を基材とし、表面に超硬
 より耐摩耗性に富む、超硬合金の炭化物
 炭化物、炭化物を一部もしくは、それ以上の部
 分にして、5〜10μmの厚さで被覆した、いわ
 ゆるコーティングテープは、基材のじん性と超硬
 合金層の耐摩耗性を兼ねそなえており、切削工具
 として従来の超硬合金より優れた切削性能を有
 し、広く使用されている。

コーティングテープとしては、タタンの炭化物
 炭化物、炭化物を被覆したものが主成分であり、
 それらの炭化物の層に耐摩耗性、耐酸化性を備え、
 タタンの炭化物を結合させたもの、タタンのコ
 バルト化合物を被覆したもの、炭化物による
 欠点を補うため、また超硬合金の欠点、硬さを多
 量に備えるため、炭化物による欠点を補うため、
 炭化物において炭素とコバルト化合物を主成分と
 する炭化物とを結合させてあり炭化物が、
 炭化物と炭素とを結合させている。それらは炭素
 を用いた化学蒸着法による被覆を行っている。

この方法では通常チタンのハロゲン化合物（一般に四
 塩化チタン）、炭化水素（メタンガス）、窒素ガ
 スおよび水素ガスを一定の割合で混合し、混合ガ
 スをコーティングする基体上に導き、 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$
 の温度および $1\sim 100\text{mmHg}$ の圧力で反応を生成す
 るものである。この場合、水素ガスは四塩化チタ
 ンを還元、メタンガスおよび四塩化チタンを
 還元する機能を兼ね持っている。また生産装置
 上では減圧下で水素ガスを扱うこととなり、
 空気がリークして基体に侵入した場合腐蝕の危険
 性および反応生成ガス（ HCl ガス）による設備の
 腐食などの問題を要する。

一方水素ガスを使用しない方法および非燃焼性
 還元剤でチタン化合物を得る方法も各々特開第
 $55-08690$ 号、特開第 $52-60300$ 号に述べられている。

この方法を化学式で示すと



のようになる。

(1)式の四塩化チタンをチタン金属で還元し炭素

特開第 $55-58365$ (2)
 の二塩化チタンを生成することが必要であり、こ
 れらの方法ではチタンカーバイド (TiC) の生成
 のための還元剤として炭化水素を使用すること本
 発明者といいたため、原料中の炭素が炭素質となっ
 ている。何れも還元剤では、原料中の炭素が研削
 され炭素質が減少すると TiC 層の低下に起因
 と呼ばれる脆い脆皮層が生成するため上記方法は
 好ましくない。ただし特開第 $52-60470$ の場合は TiC
 被覆を行なったもの、炭化処理を行ない TiC 層中
 の炭素を原料に追加するなどの処置を行なっている。

本発明者、これら従来の改善および炭素質の性
 質の向上について鋭意研究した結果、 H_2 ガスを用
 いチタンの化合物と少量の炭化水素または窒
 素ガスとの混合ガスを減圧下 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で反応せ
 しめると、脆皮で閉鎖が良く耐摩耗性にすぐれた
 チタニウム化合物を簡単に生成できることを見出
 し本発明に至った。この方法を例としてコータイ
 ングを行なった TiC コーティンググラフは従来の
 TiC コーティンググラフと比較して、耐摩耗性お
 よび TiC 皮膜の密着性も十分であることが分か

った。本発明はこれら上記方法に類するものである。

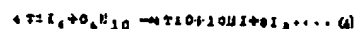
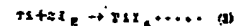
本発明の目的は、切削用超硬チップの耐摩耗性
 を向上させるため、その表面に、チタン化合物を
 コーティングするところにある。本発明は化学蒸
 着法で用いられる $\text{Ti}-\text{TiCl}_4-\text{CH}_4$ ガスを用いず、減
 圧チタン化合物を生成し、それと炭化水素または
 窒素ガスの内少くとも一種のガスを導入し、減
 圧下の状態で、チタン化合物を生成するところにあ
 る。すなわち四塩化チタンの比 $\text{Ti}/\text{TiCl}_4-\text{CH}_4$
 (質量比) をる混合ガスを $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ に加熱され
 た基体上に導き、反応圧力 $0.01\sim 0.1$ 気圧のチ
 タン化合物を生成することによってチタン化合物
 を被覆する方法を提供するものである。

以下本発明の実施例とその効果についてのべる。
 製作した装置の概略図を用いて図示する。本装置
 の加熱炉は、コウ素を固定温度にし、一定量のチ
 タン化合物を導き出す加熱部、 TiCl_4 を生成するチ
 タン化合物を所定温度にする加熱部、 TiCl_4 と反応ガス(炭
 化水素、窒素)とを反応させ、チタン化合物を生

成するための基体加熱部の3ヶ所がある。前部は
 加熱炉は、炭素被覆加熱方式を用いているが、
 抵抗加熱方式を用いてもよい。

本装置を用いて、例えば、 TiC 皮膜を生成する
 場合について以下、実施例として説明する。

TiC の生成反応を下記に示す。



炭化水素としては、メタン (CH_4) が用いてあ
 る。

(4)式において、生成に必要な TiCl_3 を安定に生
 成するためのチタンとコウ素との反応温度は 300
 $\rightarrow 500^{\circ}\text{C}$ が適当である。

また TiCl_3 が 350°C を超えると、生成した TiCl_3 と
 TiCl_4 とが反応を起こし、低級化合物を生成す
 る。低級化合物は蒸気圧が高いため、移動が
 容易となり、 Ti 金属上に順次析出してくる。した
 がって、主原料ガス(コウ化チタン)の消費量が
 多くなり、皮膜の均一性を損う原因が生じる。
 300°C 以下でも TiCl_3 は生成するが、 TiCl_4 以外に炭

特開4753-58365 (S)

死のロウ素が積り、基体上のエッチング作用を起す。また腐蝕速度も低下し、腐蝕のハチ形腐蝕が著しくなる。生成された Si_2O_2 は他の基体から溶入された酸化水素（例えば H_2O ・プロパンガス）と一緒に $800\sim 1200^\circ C$ に加熱された硬合金上に導かれ、反応を起こし、 TiO_2 を生産する。この反応式は以下で示される。反応温度 $800^\circ C$ 以下では被覆膜の生成速度が遅くなるので一方の膜厚を得るのに時間がかかり、また膜の耐摩耗性も劣るため実用上好ましくなく、 $1400^\circ C$ 以上の場合膜の生成速度は速いが、柱状結晶となり表面が荒れており初期の断片化ロウ素などの原因となる。

反応圧力が 0.5 Torr 以下の低圧状態で被覆を生じた場合、得られた皮膜は微細結晶をしており、かつ均一被覆性が保たれている。 0.5 Torr より圧力が上昇すると均一な微細結晶が得られず、結晶の異状成長が著しくなり表面が荒れてくる。

得られるチタニウム化合物皮膜の耐摩耗性、耐腐蝕性、反応速度、 Si_2O_2 および酸化水素もしくは酸素ガスの供給量によって左右されることはいふまでもない。

でもよい。

実施例 1

例えば耐摩耗性のある TiO_2 皮膜の形成条件を下記に示す。

形成条件 反応温度 $1000^\circ C$
 反応圧力 0.05 Torr
 プロパンガス流量 0.2 ml/min
 水素流量 2.2 ml/min

Ti とロウ素との反応速度 $30^\circ C$

その際の皮膜生成速度は 30 nm/hr である。

実施例 2

TiO_2 皮膜の形成条件を下記に示す。

形成条件 反応温度 $800^\circ C$
 反応圧力 0.1 Torr
 酸素流量 2.0 ml/min
 プロパンガス流量 4.2 ml/min

Ti とロウ素との反応速度 $50^\circ C$

その際の皮膜生成速度は 23 nm/hr である。なお、反応ガスは窒素以外に SiH_4 ガスを用いてもよいが、爆発の危険があるので注意する。

7.

A

実施例 1 の方法で超硬合金（ TiC ）の表面に TiO_2 皮膜を SiH_4 ・プロパンガスを用いたチタンの初期試験を行なった。また比較のために市販の同一グレードの TiO_2 コーティングチタンの初期試験も行った。

初期試験

初期条件 被覆材 $80\% Si_3N_4-20\%$
 初期速度 100 nm/min
 流量 0.2 ml/min
 反応時間 2.0 hr
 乾式切削

・連続切削試験結果

初期試験結果を表 1 に示す。連続切削試験が 0.5 mm に達した時点で寿命時間とした。

表 1 表

試 料	寿命時間 (min)
本発明チタンの初期試験	75
市販 TiO_2 コーティングチタンの初期試験	70
市販 TiO_2 コーティングチタンの初期試験	60

本発明品は耐摩耗性に優れていることがわかった。また、本発明品は連続切削も十分であり、また、チタンの初期試験も正常な結果であった。

なお比較品の市販 TiO_2 コーティングチタンの初期試験も行ったが、連続切削試験の結果は本発明品より劣った。

・連続切削試験

初期試験の結果を下記に示す。

本発明 TiO_2 コーティングチタンの初期試験の結果は、市販 TiO_2 コーティングチタンの初期試験の結果と比較すると、本発明品は、耐摩耗性、耐チタニング性ともに市販品よりも優れた結果を示した。

両面の寿命を説明

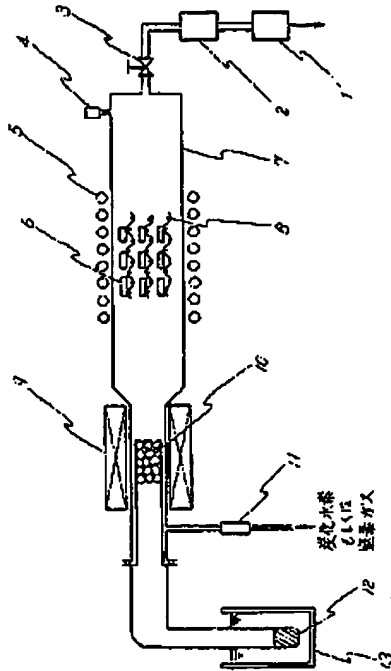
第 1 図は本発明品を用いた CVD 装置の概略図、第 2 図は初期試験の結果を示す図である。

1: 超硬合金、2: チタンの初期試験、3: チタンの初期試験、4: 真空チャンセル、5: 基体加熱炉、6: 反応ガス供給装置、7: 反応ガス供給装置、8: チタンの初期試験、9: チタンの初期試験、10: チタンの初期試験、11: 反応ガス供給装置、12: チタンの初期試験、13: チタンの初期試験。

代理人 北 原 大 平

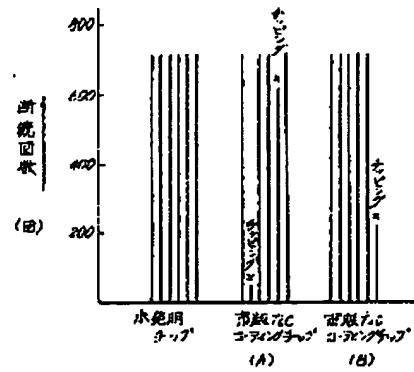
10.

才 1 図

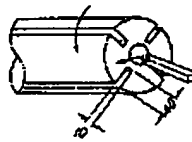


特開455-58365 (4)

才 2 図



端面断続切削条件



切削材 S45C H332-34
 $\phi 40 \times \phi 150 \times 150$
 (10 \times 40溝入孔4 \times 4)

切削条件
 面粗度 350 μ m
 送り 0.21mm/rev
 切り込み 10mm
 1コーナ1パスで打ち
 各6コーナ粗度